

0-802602

На правах рукописи



ДАНИЛОВ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ МАЛЕИНИМИДОВ
С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ И ОЛИГОМЕРАМИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Казань – 2013

Работа выполнена на кафедре физической химии и высокомолекулярных соединений федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кольцов Николай Иванович

Официальные оппоненты: Давлетбаева Ильдия Муллаяновна,
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВПО
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет», кафедра технологии
синтетического каучука, профессор

Митрасов Юрий Никитич,
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Чувашский государственный
педагогический университет им. И. Я. Яковлева»,
кафедра химии и биосинтеза

Ведущая организация: Федеральное государственное учреждение науки
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

Защита состоится «13» ноября 2013 г. в 10 часов на заседании
Диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский
национальный исследовательский технологический университет» по адресу:
г. Казань, ул. К. Маркса, 68 (корп. А, зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского
национального исследовательского технологического университета

Отзывы на автореферат просьба направлять в 2-х экземплярах по адресу: 420015,
г. Казань, ул. К. Маркса, 68, секретарю Диссертационного совета Д 212.080.01

Автореферат разослан «2» октября 2013 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Черезова Елена Николаевна



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Одним из интенсивно развивающихся направлений в химии высокомолекулярных соединений является исследование и разработка полимеров на основе имидов малеиновой кислоты - малеинимидов (МИ). Интерес к этим полимерам обусловлен сочетанием в них высокой механической прочности, термо- и химической стойкости. Малеинимиды применяются для изготовления конструкционных изделий, армированных пластиков, терmostойких печатных плат и покрытий авиакосмического назначения. Однако полималеинимиды обладают высокой хрупкостью, жесткостью и низкой эластичностью. Эти свойства могут быть улучшены путем получения сополимеров МИ и бис-малеинимидов (БМИ) с непредельными соединениями. Такие сополимеры получают в среде растворителей (диметилформамид, дифенилоксид, N,N-диметилацетамид) по многостадийной технологии. При этом из-за неполной степени превращения исходных веществ, неравномерного высыхания растворителя и невысокой молекулярной массы, получаемые сополимеры характеризуются неоднородными физико-механическими свойствами. Кроме того, до сих пор остаются нерешенными вопросы, связанные с синтезом реакционноспособных МИ и БМИ, растворимых в непредельных соединениях, изучением процессов их сополимеризации в массе и исследованием свойств получаемых полимеров. Поэтому актуальным является синтез новых реакционноспособных моно- и бис-малеинимидов, изучение закономерностей их сополимеризации в массе с непредельными мономерами и олигомерами, исследование влияния МИ и БМИ с различными заместителями малеинимидной группы на структуру и свойства сополимеров.

Цель работы заключается в синтезе сополимеров на основе новых МИ, БМИ, непредельных мономеров и олигомеров, исследовании строения и свойств образующихся полимеров.

При выполнении данной работы были поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать новые моно- и бис-малеинимиды взаимодействием малеинового ангидрида с алкиловыми эфирами аминокислотной и аминотетрагидрофурановых кислот, *симм*-триамина, моно- и диаминами различного строения.
2. Исследовать влияние малеинимидов на закономерности их сополимеризации в массе с метилметакрилатом, монометакриловым эфиром этиленгликоля, структуру и свойства образующихся сополимеров.
3. Изучить закономерности получения и свойства тройных сополимеров (терполимеров) на основе малеинимидов, олигоуретандиметакрилата, монометакрилового эфира этиленгликоля.

Научная новизна работы.

1. Синтезированы 22 новых МИ и БМИ, содержащих алкильные, ароматические и сложноэфирные группы.
2. Выявлены кинетические закономерности сополимеризации МИ с метилметакрилатом, определены относительные константы и механизмы сополимеризации с изучением структуры и свойств сополимеров.

3. Впервые осуществлена тройная радикальная сополимеризация МИ с олигоуретандиметакрилатом (ОУДМ) и метакриловым эфиром этиленгликоля (МЭГ) с исследованием взаимосвязи между строением и содержанием МИ со структурой и свойствами образующихся терполимеров.

Практическая ценность работы состоит в том, что:

- на основе эфиров 4-аминобензойной и аминифенилуксусной кислот, а также диаминов различного строения разработаны методы синтеза МИ и БМИ с различными заместителями при малеинимидной группе с учетом их строения;
- получены сополимеры МИ с метилметакрилатом, превышающие по прочностным и термомеханическим свойствам полиметилметакрилат (ПММА), которые могут быть рекомендованы для изготовления литьевым методом блочных изделий, декоративных защитных покрытий и деталей светотехнического назначения, эксплуатируемых при повышенных механических нагрузках и температурах;
- синтезированные сополимеры МИ и МЭГ обладают высокими физико-механическими свойствами, гидролитической стойкостью и могут использоваться вместо полигидроксиэтилметакрилата для изготовления изделий, применяемых в стоматологии;
- полученные на основе МИ, ОУДМ и МЭГ терполимеры, превосходящие по прочностным и термоагрессивным свойствам гомополимер ОУДМ и его сополимер с МЭГ, могут применяться в производстве термостойких герметиков, электроизоляционных компаундов, защитных покрытий и изделий медицинского назначения.

Апробация работы.

Результаты работы докладывались на XI и XII Международных конференциях студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань, 2005, 2008); XVI, XVII и XIX Российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2006, 2007, 2009); XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); Всероссийской научной конференции «Высокомолекулярные соединения» (Уфа, 2008); IV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2008» (Москва, 2008); Всероссийской конференции с элементами научной школы «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений» (Казань, 2010); IV конференции-школе по химии и физикохимии олигомеров (Казань, 2011); VII Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт Петербург, 2011); Всероссийской конференции с международным участием «Современные проблемы химии и образования» (Чебоксары, 2012); Всероссийской научной конференции «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии высокомолекулярных соединений» (Уфа, 2012); Юбилейной научной школы-конференции «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений» (Казань, 2012).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в виде 10 статей, рекомендованных ВАК, 9 тезисов докладов на конференциях и в сборниках научных трудов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), выводов и приложения. Работа изложена на 127 страницах, содержит 38 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 133 ссылок.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Основные объекты исследования: новые малеинимиды, синтезированные взаимодействием аминов различного строения и малеинового ангидрида, уретановый форполимер марки СКУ-ПФЛ-100, 2-гидроксиметакрилат, метилметакрилат.

В работе использованы следующие методы исследования: стандартные методы физико-механических и физико-химических испытаний полимеров, ИК спектроскопия, масс-спектрометрия, ЯМР¹H высокого разрешения, тонкослойная хроматография, гель-проникающая хроматография, элементный анализ, термомеханический, термогравиметрический и дифференциальный термический анализ, рентгенофотозлектронная спектроскопия (РФЭС), сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез новых малеинимидов

Синтез МИ и БМИ осуществлялся в две стадии. На первой стадии взаимодействием малеинового ангидрида с первичными моно- или диаминами получали соответствующие амиды малеиновой кислоты. Данная реакция протекает быстро с выделением осадка. Второй стадией является циклизация малеамидов в МИ, которую проводили путем

азеотропной отгонки воды в присутствии *n*-толуолсульфокислоты в смеси толуола и диметилформамида. На рис. 1 приведены зависимости степени превращения малеамидов при их циклизации, определенные по количеству выделяющейся воды. Как видно из рис. 1, скорость реакции циклизации зависит от строения амина, на основе которого получены малеамиды. Наибольшая скорость циклизации наблюдается при получении МИ на основе моноамида

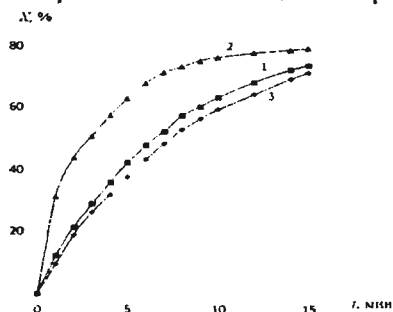
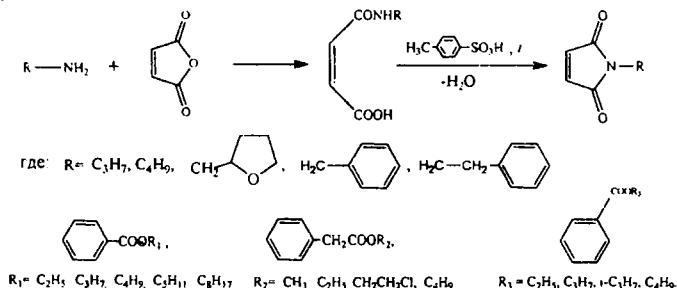
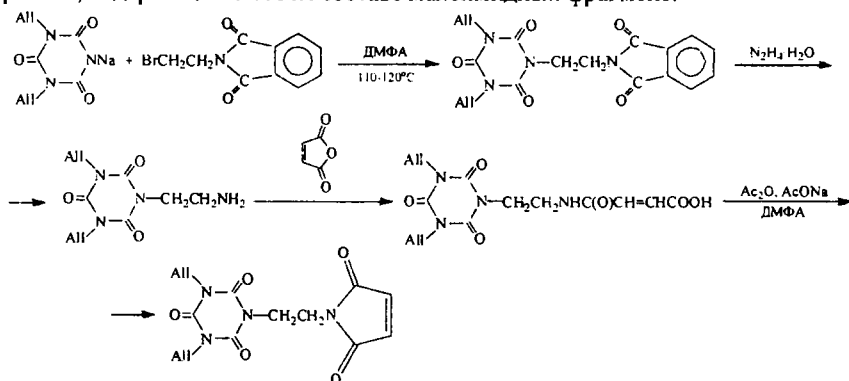


Рисунок 1 - Зависимости степени превращения малеамидов в МИ от времени при циклизации: 1 - N-фенилмалеамида, 2 - малеамида октилового эфира *n*-аминобензойной кислоты, 3 - бис-малеамида на основе метилеи-о-хлоранилина

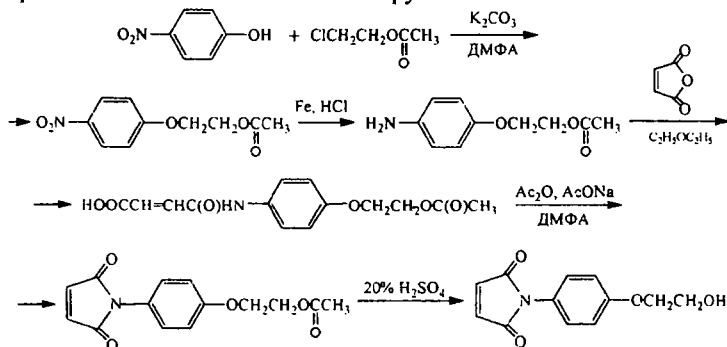
октилового эфира *m*-аминобензойной кислоты, наименьшая - на основе бис-малеамида метилен-*o*-хлоранилина. На основе алкил-, ароматических аминов, алкиловых эфиров 4-аминофенилуксусной кислоты, 4-аминобензойной кислоты, а также *m*-аминобензойной кислоты были получены МИ по следующей схеме:



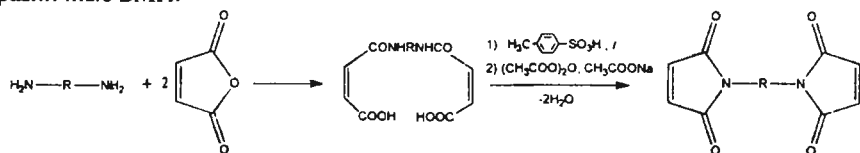
В работе проведен ряд синтезов с целью получения МИ с различными функциональными группами. В частности, был синтезирован новый симметричный триазин, содержащий в своем составе малеимидный фрагмент:



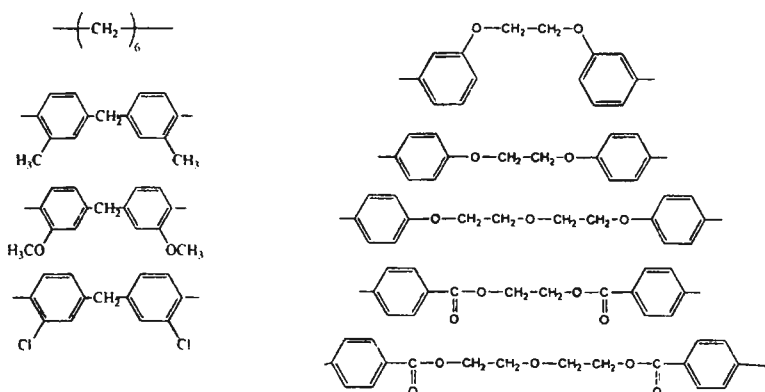
Синтезирован также МИ с оксипропановой группой:



Взаимодействием диаминов с малеиновым ангидридом были синтезированы различные БМИ:



где: R=



В работе были получены и исследованы свойства 22 новых МИ и БМИ. Полученные МИ и БМИ представляют собой кристаллические вещества, от светло-желтого цвета до коричневого цвета. Состав и индивидуальность амидов малеиновой кислоты, МИ и БМИ подтверждены данными элементного анализа и ТСХ, а структура – ИК и ЯМР¹H спектроскопией. В ИК спектрах МИ валентные колебания группы $\text{CH}=\text{CH}$ проявляются в виде малоинтенсивного, но характерного сигнала при $3090\text{--}3100\text{ см}^{-1}$, а валентные колебания карбонильной группы – в виде нескольких интенсивных полос в области $1860\text{--}1870$ и $1670\text{--}1720\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР¹H моноамидов малеиновой кислоты протоны при двойной связи проявляются в виде характерных дублетов в области 6.24 и 6.39–6.46 м.д. с константой спин-спинового расщепления $^3J_{\text{HH}} 12$, в то время как протоны двойной связи малеинимидного цикла проявляются в виде синглета при 7.1–7.24 м.д. В табл. 1 приведены данные ИК и ЯМР¹H спектров МИ на основе алкиловых эфиров 4-аминобензойной и 4-аминофенилуксусной кислот:

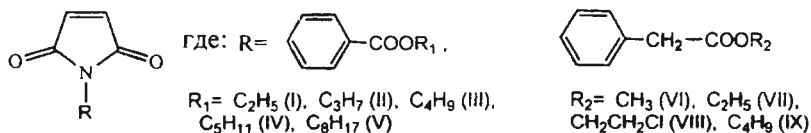


Таблица 1 - Данные ИК и ЯМР¹H спектров малеинимидов на основе алкиловых эфиров 4-аминобензойной кислоты и 4-аминофенилуксусной кислоты

МИ	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ЯМР ¹ H, δ , м.д.
I	3090 (CH=CH), 3445, 1700, 1680 (C=O), 1245 (COC)	1.40 с (3H, CH ₃), 4.35 к (2H, CH ₂), 7.10 с (2H, CH=CH), 7.50 д и 8.07 д (4H, H _{аром})
II	3445, 1670 (C=O), 1225 (COC)	4.56 т (2H, CH ₂ O), 7.24 с (2H, CH=CH), 7.50 д и 8.10 д (4H, H _{аром})
III	3085 (CH=CH), 3465, 1695, 1675 (C=O), 1230 (COC)	4.32 т (2H, CH ₂ O), 7.23 с (2H, CH=CH), 7.52 д и 8.05 д (4H, H _{аром})
IV	3080 (CH=CH); 1660 (CO); 780 (аром.)	4.54 т (2H, CH ₂ O), 7.24 с (2H, CH=CH), 7.52 д и 8.10 д (4H, H _{аром})
V	3080(CH=CH); 1680, 1670, 1600 (C=O); 850, 770 (аром.)	4.29 т (2H, CH ₂ O), 7.23 с (2H, CH=CH), 7.53 д и 8.05 д (4H, H _{аром})
VI	3455, 1700, 1670 (C=O), 3085 (CH=CH), 1100 (COC)	3.63 с (3H, CH ₃), 7.15 с (2H, CH=CH), 7.28 д и 7.38 д (4H, H _{аром})
VII	3450, 1690, 1670 (C=O), 3095 (CH=CH), 1110 (COC)	3.72 с (2H, CH ₂), 4.10 к (2H, CH ₂), 7.15 с (2H, CH=CH), 7.28 д и 7.38 д (4H, H _{аром})
VIII	3450, 1700, 1670, 1650 (C=O), 3070 (CH=CH), 1250 (CH ₂ -Cl), 1105 (COC)	3.83 т (2H, CH ₂ Cl), 4.35 т (2H, CH ₂ O), 7.15 с (2H, CH=CH), 7.28 д и 7.38 д (4H, H _{аром})
IX	3445, 1690, 1660, 1645 (C=O), 3085 (CH=CH), 1095 (COC)	0.87 т (3H, CH ₃), 7.15 с (2H, CH=CH), 7.28 д и 7.38 д (4H, H _{аром})

2. Исследование закономерностей сополимеризации *N*-(*n*-алкилоксикарбонил)фенилмалеинимидов с метилметакрилатом, структуры и свойств сополимеров на их основе

Известно, что в промышленности основным методом получения полиметакрилатов является радикальная полимеризация и сополимеризация метакрилатов в массе с применением в качестве инициатора перекиси бензоила (ПБ). В литературе, как правило, приводятся результаты исследований сополимеризации МИ с метакрилатами в среде растворителей (диоксан, толуол) и мало сведений о получении данных сополимеров в массе. Поэтому нами была изучена радикальная сополимеризация *N*-(*n*-алкилоксикарбонил)фенилмалеинимидов (МИ) с метилметакрилатом (ММА) в массе. Ранее была изучена радикальная сополимеризация *N*-(*n*-карбоксифенил)малеинимида (КФМИ) с виниловыми мономерами¹. Однако КФМИ имеет высокую температуру плавления, что ограничивает его применение в сополимеризации с ММА. Синтезированные нами эфиры КФМИ с различными углеводородными радикалами имеют значительно более низкую температуру плавления (табл. 2).

¹Горбунова, М.В. Синтез сополимеров *N*-винилпирролидона с *N*-замещенными малеинимидами / М.Н. Горбунова, В.Д. Сурков, О.А. Семенова, А.Г. Толстиков // Высокомолек. соед.-2004.-Сер. Б.-Т. 46.-№7.-С. 1235-1238.

Таблица 2 - Выходы и температуры плавления *N*-(*n*-алкилоксикарбонил)-фенилмаленимидов (МИ)

Обозначение МИ	R ₁	Выход, %	T _{пл.} , °C
МИ-I	C ₂ H ₅	92	83-85
МИ-II	C ₃ H ₇	61	114-116
МИ-III	C ₄ H ₉	89	59-61
МИ-IV	C ₅ H ₁₁	72	маслообр.
МИ-V	C ₈ H ₁₇	80	51-52
КФМИ	H	77	240

Сополимеризацию МИ с ММА осуществляли в массе при температуре 70°C, содержании МИ 3 мас.%, ПБ 0,5 мас.%. Исследование кинетики сополимеризации проводили методом ИК-спектроскопии². На рис. 2 приведены изменения полос поглощения С=C связи метакрилатной группы (1638 см⁻¹) в ходе гомополимеризации ММА и сополимеризации МИ с ММА.

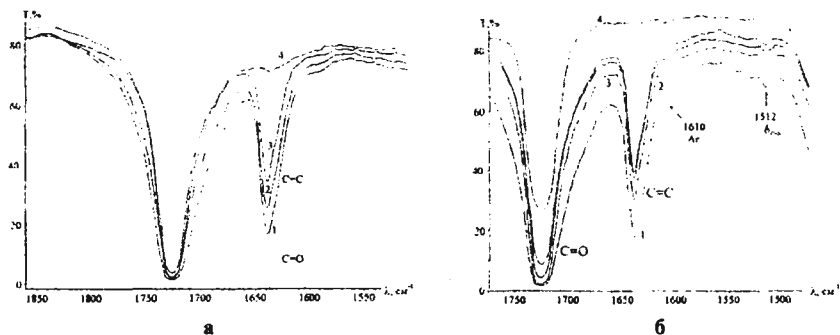


Рисунок 2 - Фрагменты ИК-спектров поглощения в области валентных колебаний карбонильной и метакрилатной групп в ходе гомополимеризации ММА (а) и сополимеризации *N*-(*n*-этилоксикарбонил)фенилмаленимида (3 мас.%) с ММА (б) при 70°C: 1 – непосредственно после смешения; 2 – через 30 мин.; 3 – через 60 мин. после смешения; 4 – полученных полимеров

Как видно из рис. 2б, в ИК-спектрах образующегося сополимера присутствуют полосы поглощения валентных колебаний ароматических групп МИ (1610 см⁻¹) и деформационных колебаний С-N связи в области 1515 см⁻¹, которые отсутствуют в ИК-спектрах процесса гомополимеризации ММА, что согласуется с литературными данными³.

² Курмаз, С.В. Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии низкомолекулярного полиметилметакрилата / С.В. Курмаз, И.С. Кочнева, Е.О. Перепелицына, В.В. Ожиганов, М.Л. Бубнова // Журн. прикл. химии -2008.- Т.81.- Вып 7.- С. 1155-1159.

³ Gaina, C. Thermal and Mechanical Characterization of Maleimide-Functionalized Copoly(urethane-urea)s / C. Gaina, V. Gaina, C. Ciobanu // Journal of Applied .in Polym. Science.- 2009.-V.113.-P.3245-3254

Конверсию (С) связей С=С рассчитывали по формуле:

$$C = (1 - [(D_{1638}/D_{1725})_{\text{полн}} / (D_{1638}/D_{1725})_{\text{см}}]) \times 100\%,$$

где $(D_{1638}/D_{1725})_{\text{см}}$ и $(D_{1638}/D_{1725})_{\text{полн}}$ – отношения оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний С=С и С=О (1725 см^{-1}) связей в смеси (до сополимеризации) и в ходе сополимеризации. На рис. 3 приведены зависимости конверсии связей С=С ММА от времени при сополимеризации

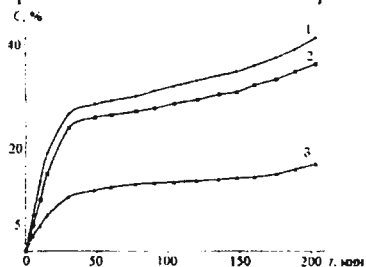


Рисунок 3 - Зависимости конверсии С=С связей ММА от времени при $T=70^\circ\text{C}$: 1 – при гомополимеризации ММА; 2 – при сополимеризации ММА с МИ-I; 3 – при сополимеризации ММА с МИ-V (ММА:МИ=100:1, моль)

ММА с различными МИ. Сополимеризацию МИ с ММА проводили до полного исчезновения С=С связей метакрилатных групп в ИК-спектрах гомо- и сополимеров. Для исследованных систем максимальная степень превращения не превышала 80 %. Эти результаты соответствуют литературным данным², согласно которым, степень превращения метакрилатсодержащих систем не достигает 100% из-за резкого возрастания при высоких степенях превращения вязкости и стеклования реакционной смеси. С увеличением длины углеводородного радикала МИ время сополимеризации с достижениям 80%-го превращения при использовании МИ-I - МИ-V возрастала от 6,5 до 20 часов. Это согласуется с известным из литературы фактом понижения скорости и увеличения длительности полимеризации метилметакрилатов при возрастании длины углеводородного радикала заместителя метакрилатной группы. Наличие в молекулах МИ объемной ароматической группы и «длинного» углеводородного радикала приводит к возникновению стерических затруднений при присоединении молекул МИ к растущему реакционному центру. Во всех изученных системах содержание остаточного количества ММА после завершения процесса не превышало 0,5-1 мас.%.

Процесс полимеризации ММА и его сополимеризации с МИ также исследовали при температурах 70 и 80°C путем измерения масс осаждаемых петroleйным эфиром из реакционной среды полимеров во времени. На рис. 4 приведены зависимости выхода образующихся полимеров от времени.

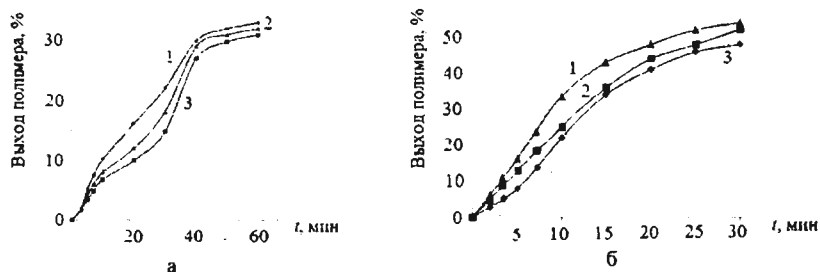


Рисунок 4 – Зависимости выхода полимеров от времени при $T = 70^\circ\text{C}$ (а) и 80°C (б): 1 – при гомополимеризации MMA; 2 – при сополимеризации MMA с МИ-I; 3 – при сополимеризации MMA с МИ-V (MMA:МИ=100:1, моль)

Из рис. 4 следует, что гомополимеризация MMA протекает с большей скоростью по сравнению с сополимеризацией его с МИ. Это указывает на более высокую реакционную активность MMA по сравнению с МИ. Время достижения 20%-й конверсии MMA при гомо- и сополимеризации при 70°C в 3 раза больше, чем при 80°C .

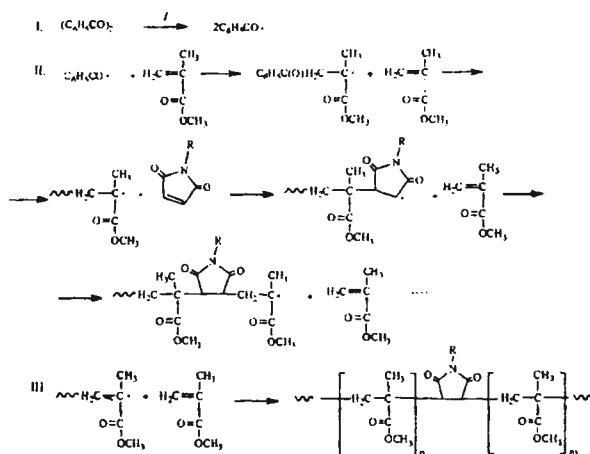
В ходе сополимеризации МИ с MMA определяли составы сополимеров по содержанию в них азота. На основании полученных экспериментальных данных с использованием модели концевго звена Файнмана-Росса были рассчитаны относительные константы сополимеризации MMA и МИ при малых выходах полимеров ($\leq 20\%$), результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Относительные константы сополимеризации MMA (r_1) и МИ (r_2) при 70°C

МИ	r_1	r_2
I	3,20	0,02
II	3,15	0,015
III	3 25	0,013
IV	3,20	0,011
V	3,17	0,012

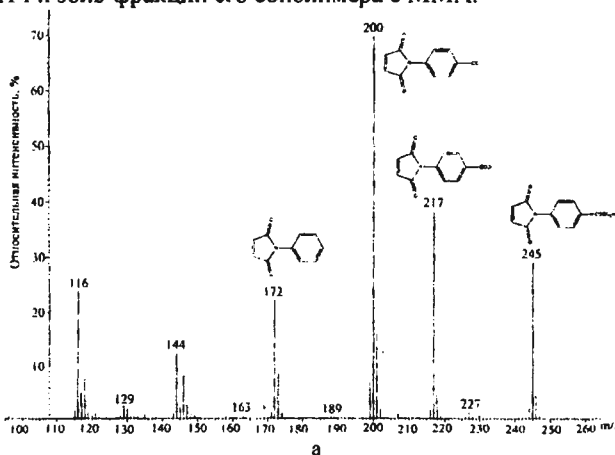
Найденные значения констант сополимеризации r_1 и r_2 свидетельствуют о том, что MMA в основном гомополимеризуется, а МИ практически не подвергается гомополимеризации. Малые значения произведения $r_1 r_2$, на-

пример, для МИ-I $r_1 r_2 = 0,064$, свидетельствуют о протекании сополимеризации, при которой образуются блоки ПММА, связанные между собой сукцинимидными звеньями. Большие значения r_1 для MMA означают, что макрорадикал, оканчивающийся звеном MMA, присоединяется с равной вероятностью как к MMA, так и МИ. Малые значения r_2 для МИ показывают, что макрорадикал, оканчивающийся звеном МИ, присоединяется только к MMA:

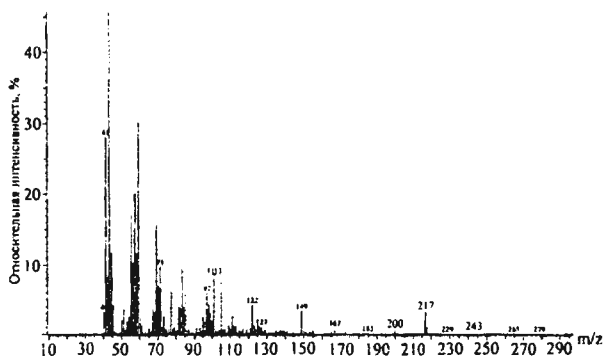


Аналогичные кинетические данные, полученные при исследовании сополимеризации ММА с другими МИ, указывают на блочный характер сополимеризации ММА с МИ. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в работе⁴, в которой для процесса радикальной сополимеризации ММА с N-(4-хлорфенил)маленинимидом в среде диоксана в присутствии динитрила азонизомасляной кислоты $r_1=0,833$ и $r_2=0,033$, что указывает на гомополимеризацию ММА и участие ММА в реакциях гомо- и сополимеризации с МИ.

Для установления составов сополимеров проводились исследования их золь-фракции после сокслетирования в ацетоне методом масс-спектрометрии и гель-фракции ИК-спектрометрическим методом. На рис. 5 приведены масс-спектры МИ-1 и золь-фракции его сополимера с ММА.



⁴Choudhary, V. Studies on the copolymerization of methyl methacrylate and N-arylmalenimides / V. Choudhary, A. Mishra // Journal of Applied. in Polym. Science.- 1996.-V 62.-P.707-712.



6

Рисунок 5 – Масс-спектры МИ-I (а) и золь-фракции его сополимера с ММА (б)

Как видно из рис. 5, в масс-спектре МИ-I присутствуют пики молекулярного иона МИ с $m/z=245$ и молекулярных фрагментов МИ с $m/z=172$, 200, 217 и 245, которые практически отсутствуют в масс-спектре золь-фракции сополимера МИ-I с ММА. В ИК-спектре гель-фракции сополимера присутствуют полосы поглощения третичного атома имидного цикла, сопряженного с карбонильной группой (740 см^{-1} , $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ связь) и ароматической группы (1515 , 750 см^{-1}), относящиеся к сукцинимидным группам. Полученные данные указывают на наличие маленимидных групп в структуре сополимера.

Анализ состава полученных соединений методом ЯМР¹H-спектроскопии (рис. 6 и 7) показал, что в спектре ЯМР¹H МИ-V имеются сигналы протонов маленимидной группы в области 7.15-7.20 м.д., которые отсутствуют в спектре сополимера, переходя в сукцинимидную группу, характеризующуюся сигналами протонов в области 3.5-3.7 м.д. (рис. 7). Аналогичные данные были получены при снятии спектров других МИ и их сополимеров с ММА. Таким образом, МИ активно вступают в процесс сополимеризации с ММА.

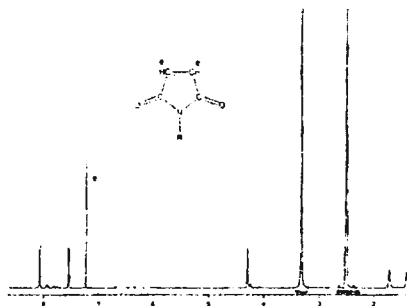


Рисунок 6 - ЯМР¹H-спектр МИ-V, растворитель – ДМСО- d_6

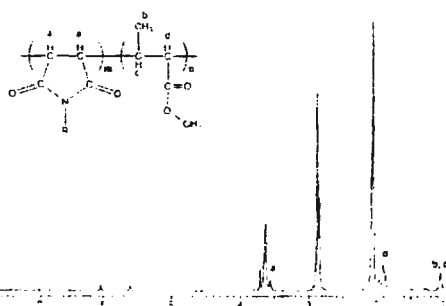


Рисунок 7 - ЯМР¹H-спектр сополимера ММА и МИ-V, растворитель – ацетон- d_6

Для определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения ПММА и сополимеров МИ с ММА использовали гель-

проникающую хроматографию (ГПХ). В табл. 4 приведены среднечисловая (M_n), среднемассовая (M_w) молекулярные массы и степень полидисперсности M_w/M_n сополимеров ММА с МИ-II и МИ-V, рассчитанные по данным ГПХ.

Таблица 4 – Молекулярно-массовые характеристики сополимеров

МИ	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
II ($R_1=C_3H_7$)	186	49	3,75
V ($R_1=C_8H_{17}$)	361	109	3,16
ПММА	114	41	2,8

Из данных табл. 4 видно, что молекулярная масса сополимеров зависит от углеводородного радикала заместителя МИ. С увеличением длины радикала от C_3H_7 до C_8H_{17} происходит увеличение вдвое значений M_w и M_n . Полученные значения степени полидисперсности сополимеров указывают на их широкое молекулярно-массовое распределение. Таким образом, изменение длины углеводородного радикала МИ позволяет регулировать ММ и степень полидисперсности сополимеров.

Для сополимеров МИ с ММА были исследованы предел прочности при разрыве (σ_p), температуры стеклования (T_g) и текучести (T_f) (табл. 5).

Таблица 5 - Предел прочности при разрыве, температуры стеклования и текучести сополимеров МИ с ММА

Сополимер	σ_p , МПа	T_g , °C	T_f , °C
ПММА	30	98	193
МИ-I	37	116	220
МИ-II	35	110	223
МИ-III	34	108	226
МИ-IV	33	105	236
МИ-V	32	103	239
N-ФМИ	35	108	222

Как видно из табл. 5, прочностные свойства сополимеров МИ с ММА возрастают по сравнению с ПММА. Это объясняется тем, что в процессе сополимеризации МИ с ММА образуются блоки макромолекул ПММА, связанные между собой сукцинимидными группами. Наличие в структуре макромолекул сукцинимидных групп, представляющих собой плоские пятичленные циклы, препятствует вращению заместителей имидов и звеньев в блоках ПММА, связанных непосредственно с сукцинимидными циклами, вокруг основной цепи сополимера. Это приводит к возрастанию структурной жесткости сополимеров по сравнению с ПММА. Наиболее высокие прочностные свойства и температуры стеклования наблюдаются для сополимера, содержащего в своем составе этильный радикал (МИ-I). С уменьшением длины углеводородного радикала заместителя МИ от C_8H_{17} (МИ-V) до C_2H_5 (МИ-I) происходит увеличение значений σ_p , T_g и понижение температуры текучести сополимеров.

3. Сополимеризация маленимидов с монометакриловым эфиром этиленгликоля

Нами была изучена радикальная сополимеризация МИ с 2-гидроксиэтилметакрилатом (МЭГ) в массе при 80°C с содержанием МИ до 20 мас. % (максимальная растворимость МИ в МЭГ) и содержании 0,3 мас. % ПБ. В результате были получены твердые сополимеры от бесцветной до желтоватой окраски. Анализ состава полученных соединений методом ЯМР¹H-спектроскопии (рис. 8) показывает, что сополимера МИ-I и МЭГ содержит сукцинимидные группы, характеризующиеся сигналами протонов в области 3.5-3.7 м.д. Это указывает на то, что МИ активно вступают в процесс сополимеризации с МЭГ.

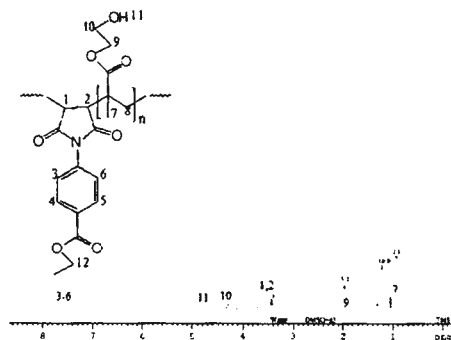


Рисунок 8- ЯМР¹H-спектр сополимера МИ-I с МЭГ, растворитель – ДМСО-d₆

Для сополимеров МИ-I с МЭГ были исследованы предел прочности при разрыве, температуры стеклования и текучести (табл. 6).

Таблица 6 - Предел прочности при разрыве, температуры стеклования и текучести сополимеров МЭГ с МИ-I

Содержание МИ-I, мас. %	σ_p , МПа	T_g , °C	T_f , °C
-	3	80	230
3	3,5	82	238
5	6	85	240
10	6,5	90	250
15	8	94	255
20	9,2	96	260

Как видно из табл. 6, прочностные свойства сополимеров МИ с МЭГ возрастают, по сравнению с гомополимером МЭГ (ПГЭМ). Наличие в макромолекулах сополимеров сукцинимидных групп приводит к возрастанию структурной жесткости сополимеров по сравнению с ПГЭМ. При этом происходит значительное возрастание прочности при разрыве, температур стеклования и текучести.

Для ПГЭМ и сополимеров МИ с МЭГ, являющихся гидрофильными соединениями, исследовалась стойкость к действию различных растворителей (табл. 7).

**Таблица 7 – Степени набухания (ΔG) сополимеров МЭГ с
МИ-1 в различных растворителях**

Содержание МИ-1, мас. %	$\Delta G, \%$					
	H ₂ O	NaOH	HCl	ацетон	ИПС	бензол
-	20	45	22	2	0	0
3	11	40	10	3,3	0,5	0
5	4	12	11	9	1,5	0
10	5	12	9	16	2,5	0,5
15	4,5	10	7,8	23	5,1	0,5
20	5	5	3	20	4,5	0,5

Все полученные полимеры характеризуются высокой степенью набухания в воде и растворах щелочи и кислоты. С увеличением содержания МИ значения ΔG уменьшаются, что связано с повышением доли сукцинимидных звеньев в сополимерах. Наличие полярных групп МИ в сополимерах приводит к увеличению набухания в полярных растворителях (ацетон, ИПС). В апротонном растворителе (бензол) исследованные сополимеры практически не набухают.

4. Исследование сополимеризации тройных композиций на основе маленимидов, ОУДМ и МЭГ

Известно, что сополимеры на основе олигоуретандиметакрилата (ОУДМ) и непредельных соединений применяются при получении герметиков, электроизоляционных компаундов, защитных покрытий, изделий медицинского назначения. С целью получения сополимеров с повышенными физико-механическими свойствами в работе были получены сополимеры ОУДМ и МЭГ. ОУДМ синтезировали на основе изоцианатсодержащего олигомера СКУ-ПФЛ-100 и МЭГ по известному методу⁵. Результаты исследования физико-механических свойств полученных сополимеров приведены в табл. 8.

**Таблица 8 – Физико-механические свойства и выход гель фракции
сополимеров на основе ОУДМ и МЭГ**

Состав композиции, моль (мас. %)		σ_p , МПа	$\epsilon_{отп}$, %	Выход гель- фракции, %
ОУДМ	МЭГ			
1 (100)	-	4,3	50	93
0,02 (70)	0,1 (30)	15	134	95
0,01 (50)	0,1 (50)	20	115	96
0,005 (30)	0,1 (70)	17	75	96

В дальнейшем изучались закономерности сополимеризации композиций на основе МИ, ОУДМ и МЭГ, исследованы структуры и свойства полученных терполимеров.

⁵Пат 2252943 Россия, МПК⁷ C08G18/09. C08G18/34. Способ получения полиэфируретанакрилатного олигомера / Р.Е. Албутова, Ф.С. Красильников, О.В. Закирова, С.Д. Елесина, Б.П. Летов, Э.Ф. Охрименко, А.П. Талалаев. - № 2252943; заявл. 26.05.2003; опубл. 27.05.2005.

Отвержденная композиция при соотношении ОУМД: МЭГ=0,01:0,1 моль (50:50 мас.%) обладает наибольшими значениями прочности. Установлено, что при 80°C в этой композиции МИ растворяются до 10%. Сополимеризацию гомогенных смесей ОУМД с МЭГ в присутствии добавок МИ с использованием ПБ (0,1 мас.%) проводили следующим образом: смесь нагревали до 70–80°C, добавляли ПБ и интенсивно перемешивали в течение 1-3 мин. Окончательную полимеризацию проводили при 60°C в течение 24 ч до образования твердых, прозрачных образцов терполимеров. Установлено, что в ИК-спектрах геле-фракции, полученной соэкстегированием терполимеров в ацетоне, присутствуют полосы поглощения третичного атома имидного цикла, сопряженного с карбонильной группой (766 см^{-1} , $\text{O}=\text{C}-\text{N}$ связь) и ароматической группы (1595 см^{-1}), что указывает на наличие МИ групп в структуре терполимеров. Исследование золь-фракции методом масс-спектрометрии показало, что в масс-спектрах присутствуют пики молекулярных ионов метакрилатных групп и МЭГ ($m/z=101$ и 129), отсутствуют пики молекулярных ионов, характерных для МИ-V (рис. 9). Полученные данные свидетельствуют о вхождении МИ в структуру терполимеров.

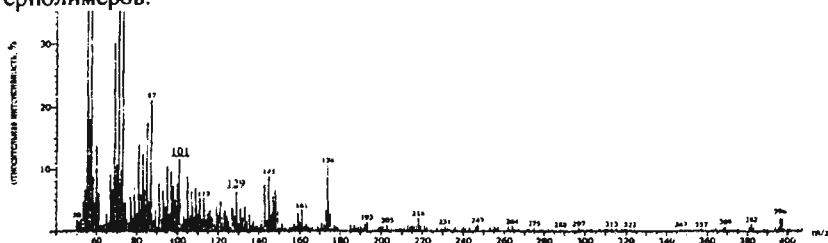


Рисунок 9 – Масс-спектр золь-фракции терполимера состава ОУМД:МЭГ: МИ-V =47,5:47,5:5 (мас.%) после экстракции в ацетоне

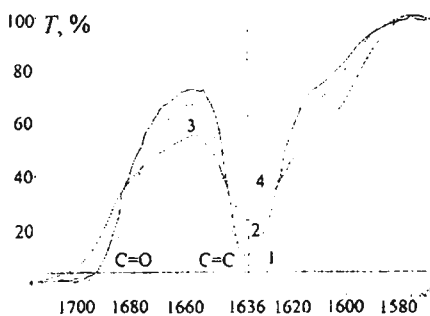


Рисунок 10 - Фрагменты ИК-спектров в области, соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи метакрилатной группы, при отверждении композиции ОУМД:МЭГ:МИ-I=47,5:47,5:5 (мас.%) при 60°C: 1 – непосредственно после смешения; 2 – через 15 мин; 3 – через 30 мин; 4 – через 60 мин после смешения

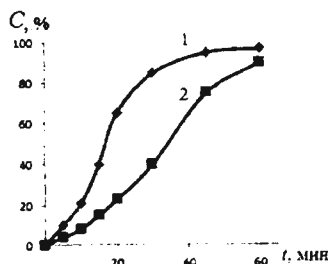


Рисунок 11 - Зависимости конверсии $\text{C}=\text{C}$ связей метакрилатных групп от времени в ходе отверждения при 60°C: 1 – для композиции ОУМД:МЭГ=50:50 (мас.%; 2 – для композиции ОУМД:МЭГ:МИ-I=47,5:47,5:5 (мас.%)

Исследование кинетики сополимеризации композиций проводили методом ИК-спектроскопии по изменению полосы поглощения 1638 см^{-1} С=С связи метакрилатной группы (рис. 10) по методике, приведенной выше².

Конверсию (С) связей С=С рассчитывали по формуле:

$$C = (1 - [(D_{1636}/D_{1720})_{\text{полим}} / (D_{1636}/D_{1720})_{\text{см}}]) \times 100\%,$$

где $(D_{1636}/D_{1720})_{\text{см}}$ и $(D_{1636}/D_{1720})_{\text{полим}}$ – отношения оптических плотностей полос поглощения валентных колебаний С=С и С=О (1720 см^{-1}) связей в смеси (до сополимеризации) и в ходе сополимеризации. Изменение степени превращения С=С связи, определенной относительно С=О связи (1720 см^{-1}) метакрилатной группы, представлено на рис. 11. Из характера зависимостей рис. 11 следует, что время достижения 20%-й степени превращения композиции ОУДМ+МЭГ в 2 раза короче, чем для композиции ОУДМ+МЭГ+МИ. Гелеобразование обеих композиций начинается через 9-11 мин после начала реакции. При дальнейшем увеличении времени изменение степени превращения С=С связей в системе ОУДМ+МЭГ также происходит быстрее, чем в системе ОУДМ+МЭГ+МИ. Это, по видимому, связано с тем, что при образовании терполимера протекают параллельные реакции сополимеризации ОУДМ с МИ и МЭГ с МИ. В табл. 9 приведены физико-механические свойства терполимеров, полученных отверждением тройных композиций ОУДМ+МЭГ+МИ, а также сополимеров ОУДМ и МЭГ.

Таблица 9 - Физико-механические свойства, выход гель-фракции, температуры стеклования и деструктивного течения терполимеров

Содержание МИ, мас. %	σ_p , МПа	$\epsilon_{\text{отн.}}$, %	Выход гель-фракции, %	T_g , °С	$T_{\text{дт.}}$, °С
МИ-I					
1	22	120	98	60	191
3	25	118	99	65	196
5	28	95	99	71	201
МИ-V					
1	23	160	98	58	203
3	28	155	99	61	224
5	31	143	99	63	230
10	33	140	99	67	235
ОУДМ:МЭГ=50:50	20	115	96	44	189

Из полученных данных следует, что добавление МИ в композицию ОУДМ+МЭГ приводит к повышению прочностных свойств полимеров. Максимальные значения прочности при разрыве для терполимеров достигаются при 10%-ном содержании МИ-V. При этом наблюдаются также высокие величины гель-фракции, что свидетельствует об образовании пространственной сетчатой структуры в полученных полимерах. Введение МИ в композицию ОУДМ+МЭГ также приводит к повышению значений температур стеклования от 44 до 71°С и деструктивного течения от 189 до 235°С. Таким образом, наличие сукцинимидных циклов увеличивает стойкость терполимеров по сравнению с сополимером на основе ОУДМ и МЭГ к термоокислительной деструкции. Эти выводы также подтверждаются результатами

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГА), приведенными на рис. 12 и 13. Из данных ДСК следует, что кривая сополимера ОУДМ+МЭГ имеет эндотермический пик в районе 44°C, что соответствует температуре стеклования. Интенсивная потеря массы сополимера начинается в области 190°C. Кривая ДСК терполимера на основе ОУДМ, МЭГ и МИ-V имеет эндотермический пик при 60°C. Деструктивное течение начинается при 224°C. Эндотермический пик при 358°C указывает на разрыв уретановых связей, а экзотермический пик в области 392°C – на процессы окисления. Пики в области 419 и 422°C соответствуют температуре деструкции сукцинимидных групп. Таким образом, терполимеры на основе композиции ОУДМ+МЭГ+МИ обладают повышенной термостойкостью и более устойчивы к термоокислительной деструкции, чем сополимер на основе композиции ОУДМ+МЭГ.

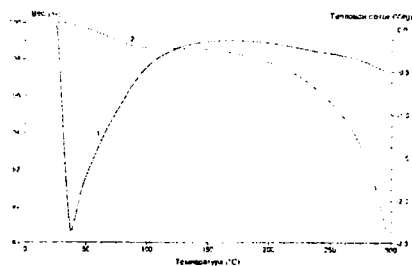


Рисунок 12 - ДСК (1) и ТГА (2)-кривые сополимера состава ОУДМ: МЭГ=50:50 (мас.%)

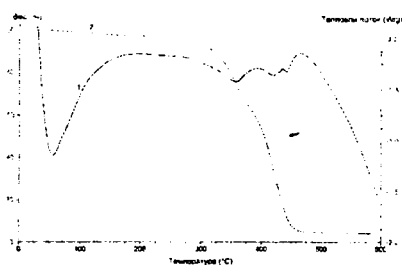


Рисунок 13 - ДСК (1) и ТГА (2)-кривые терполимера состава ОУДМ:МЭГ:МИ-V=48,5:48,5:3 (мас.%)

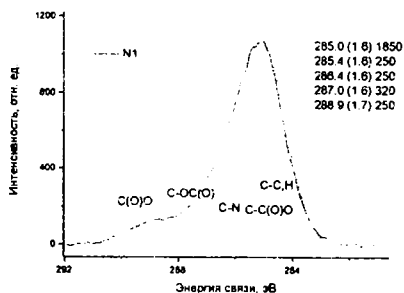


Рисунок 14 - Спектр РФЭС (N1) сополимера состава ОУДМ:МЭГ=50:50 (мас.%)

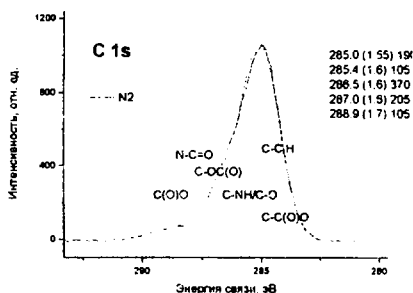


Рисунок 15 - Спектр РФЭС (N2) для терполимера состава ОУДМ:МЭГ:МИ-V=45:45:10 (мас.%)

Химическую структуру и состав поверхности полученных терполимеров изучали методом рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС). Спектры РФЭС приведены на рис. 14 и 15. Из данных рис. 14 и 15 следует, что в C1s спектре терполимера имеется линия с $E_{св} = 287$ эВ, характерная для O=C-N связи сукцинимидной группы. Это подтверждает встраивание МИ в структуру

полимера. Результаты исследования состава поверхности полученных полимеров, рассчитанных по данным РФЭС, приведены в табл. 10.

Таблица 10 - Состав поверхности терполимеров

Полимер	Концентрация атомов (эксперимент/расчет), %		
	C	O	N
ОУДМ:МЭГ=50:50 (мас.%)	71,0(71,8)	21,0(21,7)	2,6(2,68)
ОУДМ:МЭГ:МИ-V=45:45:10 (мас.%)	72,3(72,9)	21,3(21,8)	3,6(3,9)

Полученные результаты показывают, по содержанию атомов С, О и N составы терполимера и сополимера отличаются. Это происходит за счет МИ, который встраивается в структуру терполимера и изменяет его состав и свойства.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и охарактеризованы структуры и свойства 22 новых маленимидов, полученных на основе алкиловых эфиров аминокислотной кислоты и аминотетракарбонной кислоты, симм-триамина, моно- и диаминов различного строения.

2. Исследованы кинетика образования и структура сополимеров *N*-(*n*-алкилоксикарбонил)фенилмаленимидов с метилметакрилатом, состоящих из блоков полиметилметакрилата, связанных сукцинимидными группами. Наличие плоских пятичленных сукцинимидных групп в структуре сополимеров приводит к увеличению в 1,3 раза прочностных свойств и возрастанию температур стеклования на 5–18°C и текучести на 27–46°C по сравнению с ПММА.

3. Показано, что изменение длины углеводородного радикала МИ позволяет регулировать молекулярно-массовое распределение, степень полидисперсности и свойства сополимеров МИ с ММА. Уменьшение длины радикала приводит к увеличению прочностных свойств, температуры стеклования и понижению температуры текучести сополимеров.

4. Синтезированы и исследованы свойства сополимеров на основе МИ и монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ), которые превосходят полигидросистилметакрилат по прочностным свойствам в 3 раза и обладают высокой гидролитической стойкостью к растворам кислот и щелочей.

5. Исследованы закономерности тройной радикальной сополимеризации МИ с олигоуретандиметакрилатом (ОУДМ) и МЭГ с получением новых терполимеров, вдвое превосходящих по прочностным и термомеханическим свойствам сополимеры ОУДМ с МЭГ, что позволяет рекомендовать их для изготовления термостойких изделий и покрытий.

Публикации в рецензируемых и научных изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертации:

1. Данилов, В.А. 2-Диалкиламино-*N*-арилсукцинимиды / В.А. Данилов, О.А. Коляшнин // Журн. орган. химии. - 2004. - т. 40. - Вып. 7. - С. 1023-1026.
2. Данилов, В.А. Эфиры 4-(3-диалкиламино-2,5-диоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1*H*-пирролил)-фенилуксусных кислот / В.А. Данилов, Г.Ю. Дашкова, О.А. Коляшнин // Журн. орган. химии. - 2005. - Т. 41. - Вып. 11. - С. 1691-1694.

3. Данилов, В.А. Синтез 1-[2-(2,5-дигидро-2,5-диоксо-1H-пирролил)]-3,5-ди-(2-пропенил)-2,4,6-триоксо-симм-триазина / В.А. Данилов, С.Н. Дмитриев, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Журн. орган. химии. - 2006. - Т. 42. - Вып. 7. - С. 1119-1120.
4. Данилов, В.А. Эфиры 4-(3-диалкиламино-2,5-диоксо-2,3,4,5-тетрагидро-1H-пирролил)бензойной кислоты / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Журн. орган. химии. - 2007. - Т. 43. - Вып. 3. - С. 395-397.
5. Данилов, В.А. Влияние N-(*n*-алкоксикарбонил)фенилмалеинимидов на образование и свойства полиметилметакрилата / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. - 2010. - Т. 21. - №7. - С.58-63.
6. Данилов, В.А. Синтез новых бис-малеинимидов на основе алкилароматических диаминов / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Вестник Казан. технолог. ун-та. - 2011. - Т.14. - № 4. - С. 46-48.
7. Данилов, В.А. Алкиловые эфиры 3-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пирролил)бензойной кислоты / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Вестник Чуваш. ун-та. - 2011. - № 4. - С. 214-215.
8. Данилов, В.А. Синтез 1-[4-(2-гидроксиэтоксифенил)-2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пирролина / Е.С. Афанасьев, В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. - 2012. - Т.30. - №4. - С. 68-70.
9. Данилов, В.А. Особенности синтеза и свойства некоторых малеинимидов / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Бутлеровские сообщения. - 2012. - Т. 32. - №12. - С. 26-30.
10. Данилов, В.А. Сополимеризация N-(*n*-алкилоксикарбонил)фенилмалеинимидов с метилметакрилатом и свойства полученных полимеров / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Вестник Чуваш. ун-та. - 2012. - № 3. - С. 48-53.

Научные статьи и тезисы докладов в сборниках и материалах конференций:

1. Данилов, В.А. Разработка полимерных композиций на основе малеинимидов для получения модифицированных полиуретанов / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Журнал экологии и промышленной безопасности. - 2007. - №2. - С. 74-75.
2. Данилов, В.А. Синтез и исследование малеинимидов в качестве модификаторов полиуретанов / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Т.О. Семенова, Н.И. Кольцов // Успехи в химии и химической технологии. – М.: - РХТУ. - 2008. - Т. XXII. - №5. - С. 77-81.
3. Данилов, В.А. Малеинимиды: синтез, свойства, биологическая активность / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, С.Ю. Васильева // Деп. ВИНТИ. - №250-B2010 от 06.05.2010, 75 с.
4. Данилов, В.А. 2-Аллилфениловые эфиры 4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пирролил)бензойной кислоты и 4-(2,5-диоксо-2,5-дигидро-1H-пирролил)фенилсульфоновой кислоты / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Вестник Чуваш. ун-та. - 2010. - №3. - С. 32-35.

5. Данилов, В.А. Модификация полиметилметакрилата алкилароматическими малеинимидами / В.А. Данилов, М.Н. Константинова, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // VII Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». Тезисы докладов. Санкт-Петербург: - 2011. - С. 33.
6. Данилов, В.А. Радикальная сополимеризация олигоуретандиметакрилата с малеинимидами / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // IV Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров. Сборник трудов. Казань: - 2011. - С. 73.
7. Данилов, В.А. Модификация полиметилметакрилата N-(n-алкоксикарбонил)фенилмалеинимидами / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Всероссийская научная конференция «Современные проблемы и инновационные перспективы развития химии ВМС». Тезисы докладов. Уфа: - 2012. - С. 93.
8. Данилов, В.А. Исследование сополимеризации N-(n-алкоксикарбонил)фенилмалеинимидов с метилметакрилатом / В.А. Данилов, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 75-летию В.В. Кормачева. Сборник материалов. Чебоксары: - 2012. - С. 31.
9. Данилов, В.А. Синтез и свойства сополимеров малеимидов с непредельными мономерами и олигомерами / В.А. Данилов, Я.С. Мальцева, О.А. Колямшин, Н.И. Кольцов // Юбилейная научная школа-конференция «Кирпичниковские чтения по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Сборник материалов. Казань: - 2012. - С. 74.

Заказ 195

Соискатель



В.А. Данилов

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

10²